PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2005-133148

(43)Date of publication of application: 26.05.2005

(51)Int.Cl.

B22F 3/00 B22F 1/02 H01F 1/24 H01F 41/02

(21)Application number: 2003-370335 (22)Date of filing:

(71)Applicant:

MITSUBISHI MATERIALS CORP

30.10.2003

(72)Inventor:

MIYAHARA MASAHISA

MORIMOTO KOICHIRO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING COMPOUND SOFT MAGNETIC MATERIAL HAVING HIGH STRENGTH AND HIGH SPECIFIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a compound soft magnetic material having high strength and high specific resistance.

SOLUTION: In the method for manufacturing a compound soft magnetic material having high strength and high specific resistance, raw mixed powder having the composition consisting of, by mass, 0.05-1% polyimide resin powder of mean particle size of $1-100~\mu\text{m}$, 0.002-0.1% fine amide-based wax powder of mean particle size of $1-20~\mu\text{m}$ and the balance insulating film covered soft magnetic powder with an insulating film deposited on the surface of the soft magnetic powder is heated to the temperature of $60-110^\circ$ C. The heated raw mixed powder is filled in a die heated to the temperature of $100-150^\circ$ C, and compacted at the compaction pressure of 100-1.200~MPa, and the obtained molding is baked at the temperature of $225-300^\circ$ C.

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開2005-133148 (P2005-133148A)

(43) 公開日 平成17年5月26日 (2005.5.26)

\
\
頁)
リア
リア
A02
<

(54) 【発明の名称】高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の 製造方法を提供する。

【解決手段】平均粒径:1~100μmのポリイミド樹脂粉末:0.05~1質量%、平均粒径:1~20μmの微細アミド系ワックス粉末:0.002~0.1質量%を含有し、残部が軟磁性粉末の褒面に絶縁性皮膜を形成してなる絶縁皮膜被覆軟磁性粉末からなる配合組成を有する原料混合粉末を温度:60~110℃に加熱し、この加熱された原料混合粉末を温度:100~150℃に加熱された金型に充填し、成形圧力:700~1200MPaで圧粉成形し、得られた成形体を温度:225~300℃で焼成する高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の製造方法。

【特許請求の範囲】

【糖求項1】

平均粒径: 1~100μmのポリイミド樹脂粉末: 0.05~1質量%、平均粒径: 1~20μmの微細アミド系ワックス粉末: 0:002~0.1質量%を含有し、残部が軟磁性粉末の表面に絶縁性皮膜を形成してなる絶縁皮膜被覆軟磁性粉末からなる配合組成を有する原料混合粉末を温度: 60~110℃に加熱し、この加熱された原料混合粉末を温度: 100~150℃に加熱された原料混合粉末を温度: 100~1200MPaで圧縮成形し、場られた成形体を温度: 225~300℃で焼成することを特徴とする高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の製造方法。

【請求項2】

前記絶縁皮膜被覆軟磁性粉末は、純鉄粉末の表面にリン 酸皮膜を形成したリン酸皮膜被覆鉄粉末であることを特 徴とする複合軟磁性材。

【請求項3】

請求項1または2記載の方法で製造したことを特徴とする高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

この発明は、高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の製造方法およびその製造方法により作製した高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材に関するものであり、この複合軟磁性材の製造方法はインジェクター部品、イグニッション部品、電磁弁用コア、モーター用コアなどの製造に使用されるものである。

【背景技術】

[0002]

一般に、軟磁性粉末は、鉄粉末、Fe-Si系鉄基軟磁性合金粉末、Fe-Al系鉄基軟磁性合金粉末、Fe-Cr系鉄基軟磁性合金粉末、Fe-Cr系鉄基軟磁性合金粉末、Ni基軟磁性合金粉末またはFe-Co系軟磁性合金粉末などが知られており、

前記鉄粉末としては純鉄粉末を使用することが知られており、

Fe-Si系鉄基軟磁性合金粉末としてはSi:O.1~10%を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるFe-Si系鉄基軟磁性合金粉末(例えばSi:1~12質量%を含有し残部がFeおよび不可避不純物からなる珪染鋼粉末、一層具体的にはFe-3%Si粉末)を使用することが知られており、

Fe-A1系鉄基軟磁性合金粉末としてはA1:0.05~10を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるFe-A1系鉄基軟磁性合金粉末 (例えば、Fe-15%A1からなる組成を有するアルバーム粉末) を使用することが知られており、

Fe-Si-Al系鉄基軟磁性合金粉末としてはSi

: 0. 1~10質量%、A1: 0. 05~10を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるFeーSiーA1系鉄基軟磁性合金粉末(例えば、Feー9%Siー5%A1からなる組成を有するセンダスト粉末)を使用することが知られており、

Fe-Cr系鉄基軟磁性合金粉末としてはCr:1~20%を含有し、必要に応じてAl:5%以下、Si:5%以下の内の1種または2種を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるFe-Cr系鉄基軟磁性合金粉末を使用することが知られており、

さらに、Ni基軟磁性合金粉末としてはNi:35~85%を含有し、必要に応じてMo:5%以下、Cu:5%以下、Cr:2%以下、Mn:0.5%以下の内の1種または2種以上を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるニッケル基軟磁性合金粉末(例えば、Fe-79%Ni粉末)を使用することが知られており、さらに、

Fe-Co系鉄基軟磁性合金粉末としてはCo:10~60%を含有し、必要に応じてV:0.1~3%を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなるFe-Co系鉄基軟磁性合金粉末(以上、%は質量%を示す。)を使用することが知られている。

[0003]

これ 気酸性粉末は、その表面に絶縁性皮膜を形成して絶縁皮膜被覆軟磁性粉末を作製し、この絶縁皮膜被覆軟磁性粉末を指脂で固めて複合軟磁性材を作製し使用されることが多い。この絶縁皮膜被覆軟磁性粉末としては、前記軟磁性粉末を高温酸化処理することにより表面に酸化膜を形成した酸化膜被覆軟磁性粉末、軟磁性粉末にリン酸処理を施すことにより表面にリン酸皮膜を形成したリン酸皮膜被覆軟磁性粉末、軟磁性粉末にスチーム処理を施すことにより表面に絶縁性の水酸化膜を形成した水酸化膜被覆軟磁性粉末が知られており、これらの絶縁皮膜被覆軟磁性粉末の中でも純鉄粉末の表面にリン酸皮膜を形成したリン酸被覆軟磁性粉末を使用する場合が多い。

[0004]

この絶縁皮膜被覆軟磁性粉末を樹脂で固めて複合軟磁性材を作製する方法として、絶縁皮膜被覆軟磁性粉末に粒度: 1~100μmの熱可塑性化合物であるポリフェーレンスルフィド樹脂粉末: 0.2~10質量%および粒度: 1~100μmのステアリン酸粉末: 0.05~1質量%を添加混合して得られた混合樹脂粉末を温度: 50~90℃に加熱された金型に充填し、圧縮成形することにより成形体を作製し、得られた成形体を窒素雰囲気中、温度: 200~270℃で焙焼することによりステアリン酸を除去し、さらに窒素雰囲気中、温度: 285~310℃に加熱することにより作製する方法が知られている(特許文献1参照)。

50 [0005]

3

前記絶縁皮膜被覆軟磁性粉末をポリフェニレンスルフィド樹脂で固めて複合軟磁性材を作製する方法は、ポリフェニレンスルフィド樹脂は融点が高く、耐熱性に優れ、高温領域下でも良好な耐熱性および絶縁性を有するところから、優れた複合軟磁性材を提供することができるが、ポリフェニレンスルフィド樹脂は200℃以上の触点を有して成形性が悪い。そのために、ポリフェニレンスルフィド樹脂粉末にポリアミド樹脂粉末:1~99%を添加して混合樹脂粉末を作製し、この混合樹脂粉末:0.1~3質量%を絶緣皮膜被覆軟磁性粉末に添加して混合した混合粉末を圧縮成形することにより成形体を作製し、得られた成形体を窒素雰囲気中、温度:250~450℃で焼成することにより複合軟磁性材料を作製する方法が提案されている(特許文献2参照)。

【特許文献1】特表2001-504283号公報 【特許文献2】特開2003-183702号公報 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

しかし、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂粉末+ステアリン酸粉末からなる混合樹脂粉末またはポリフェニレンスルフィド樹脂粉末+ポリアミド樹脂粉末からなる混合樹脂粉末に絶縁皮膜被覆軟磁性粉末に添加して混合した原料混合粉末を用いて作製した複合軟磁性材は、低温で焼成すると十分な抗折強度が得られないところから可能な限り高温で焼成する必要があるが、高温で焼成して抗折強度を向上させようとすると、得られた複合磁性材の比抵抗が低下するという欠点があった。

【課題を解決するための手段】

[0007]

そこで、本発明者等は、一層の高強度でかつ高比抵抗 を有する複合軟磁性材を製造すべく研究を行った結果、

平均粒径: $1\sim100\mu$ mのポリイミド樹脂粉末: $0.05\sim1$ 質量%、平均粒径: $1\sim20\mu$ mの微細アミド系ワックス粉末: $0.02\sim0.1$ 質量%を含有し、残部が軟磁性粉末の表面に絶縁性皮膜を形成してなる絶縁皮膜被撥軟磁性粉末からなる配合組成を有する原料混合粉末は成形性がよく、この原料混合粉末を温度: $0\sim110\%$ に加熱し、この加熱された原料混合粉末を温度: $100\sim150\%$ に加熱された金型に充填し、成形圧力: $700\sim1200$ MPaで圧粉成形し、得られた成形体を温度: $25\sim300\%$ で焼成して得られた成合軟磁性材は、前記従来の複合軟磁性材に比べて強度および比抵抗が格段に向上する、という研究結果が得られたのである。

[0008]

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたもの であって、

(1) 平均粒径: 1~100μmのポリイミド樹脂粉末:0.05~1質量%、平均粒径: 1~20μmの微細

アミド系ワックス粉末:0.002~0.1質量%を含有し、残部が軟磁性粉末の表面に絶縁性皮膜を形成してなる絶縁皮膜被覆軟磁性粉末からなる配合組成を有する原料混合粉末を温度:60~110℃に加熱し、この加熱された原料混合粉末を温度:100~150℃に加熱された金型に充填し、成形圧力:700~1200MPaで圧粉成形し、得られた成形体を温度:225~300℃で焼成する高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の製造方法、に特徴を有するものである。

0 [.0009]

前記軟磁性粉末の表面に絶縁性皮膜を形成してなる絶縁皮膜被覆軟磁性粉末は、純鉄粉末の表面にリン酸皮膜を形成した純鉄粉末が一般に最も多く使用されている。 したがって、この発明は、

(2) 平均粒径:1~100μmのポリイミド樹脂粉末:0.05~1質量%、平均粒径:1~20μmの微細アミド系ワックス粉末:0.002~0.1質量%を含有し、残部が純鉄粉末の表面にリン酸皮膜を形成してなるリン酸皮膜被殺鉄粉末からなる配合組成を有する原料混合粉末を温度:60~110℃に加熱し、この加熱された原料混合粉末を温度:100~150℃に加熱された原料混合粉末を温度:100~150℃に加熱された虚型に充填し、成形圧力:700~1200MPaで圧粉成形し、得られた成形体を温度:225~300℃で焼成する高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材の製造方法、に特徴を有するものである。

【発明の効果】

[0010]

従来の複合軟磁性材に比べて強度および比抵抗の高い複合軟磁性材を製造することができる。

30 [0011]

この発明の複合軟磁性材の製造方法で使用する原料混合 粉末に含まれるポリイミド樹脂粉末としては、全芳香族 ポリイミド樹脂粉末、ビスマレイド系ポリイミド樹脂粉 末、付加型ポリイミド樹脂粉末などを使用することがで き、その粉末の平均粒径は1~100μm(好ましくは 、10~80µm、さらに一層好ましくは10~50µ m) の範囲内にあることが好ましい。その理由は、平均 粒径が1μm未満のポリイミド樹脂粉末を作ることは難 しいからであり、一方、平均粒径が100μmを越える ポリイミド樹脂粉末を使用すると十分な強度および比抵 抗が得られないからである。そして、原料混合粉末に含 まれるポリイミド樹脂粉末の含有量は0.05~1質量 % (一層好ましくは、0.1~0.5質量%) の範囲内 にあることが好ましい。その理由は、原料混合粉末に含 まれるポリイミド樹脂粉末の含有最が0.05質量%末 満では十分な比抵抗を確保することができないからであ -方、1質量%を越えて含有すると、密度が低下し 、磁束密度および透磁率の低下を招くので好ましくない からである。

50 原料混合粉末には、ポリイミド樹脂粉末のほかに滑剤と

5

して平均粒径: 1~20μm(好ましくは、1~10μm)の微細なアミド系ワックス粉末を0.002~0.1質量%(好ましくは、0.004~0.05質量%)添加する必要がある。このアミド系ワックスとしてエチレンビスステアロイドアミド、エチレンビスラウルアミド、メチレンビスステアロイドなどの単体またはこれらの混合体を使用することができる。

アミド系ワックス粉末は、ポリイミド樹脂粉末とともに 添加することにより、ポリイミド樹脂の充壌性を改善し て大きな三重点の生成を減少させ、成形時に樹脂が三重 点に押し出されることによる粉末粒界での膜切れを防止 し、もって成形体の密度を向上させる作用を有するが、 原料混合粉末に含まれるアミド系ワックス粉末の含有量 が0.002質量%未満では十分な流動性を確保するこ とができず、一方、0.1質量%を越えて含有すると、 複合軟磁性材の強度が低下するので好ましくない。した がって、原料混合粉末に含まれるアミド系ワックス粉末 の量は0.002~0.1質量%に定めた。原料混合粉 末に添加するアミド系ワックス粉末の平均粒径は1~2。 0μmの範囲内にあることが好ましい。その理由は、平-20 均粒径が 1 μ m未満のアミド系ワックス粉末を作ること は難しいからであり、一方、平均粒径が20 μ mを越え_ ると流動性を確保するのに必要な添加量が多くなりすぎ て十分な強度が得られなくなるからである。

がかる配合組成を有する原料混合粉末は、温度:60~110℃に加熱したのち、温度:100~150℃に加熱された金型に充填され、圧縮成形される。金型を100~150℃に加熱する理由は、コロイド状の潤滑剤を金型の壁面に塗布した場合、潤滑剤に含まれる水分が蒸発して固体状の潤滑剤が金型の壁面に付着させるためである。したがって、金型の加熱温度は100℃以上であることが必要であるが、150℃を越える必要は無い。この加熱された金型に充填する原料混合粉末が60℃未満であると、成形体密度が上がらないので好ましくなく、一方、原料混合粉末の温度が110℃を越えると流動性の低下が生じるので好ましくない。したがって金型に充填する原料混合粉末の温度は60~110℃に加熱したのである。

[0012]

かかる金型に充填された原料混合粉末を700~12 00MPaで圧縮成形するのは、圧縮成形圧力が700 MPa未満では十分な密度が得られないからであり、一方、1200MPaを越えると比抵抗の低下が生じるので好ましくないからである。

圧縮成形して得られた成形体は、大気中、温度:225~300℃に30~60分間保持することにより焼成する。この温度で焼成することにより高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材が得られる。またこの温度で焼成することにより軟磁性粉末の歪みが除去され、軟磁性磁気特性が回復する。前記焼成温度を225~300℃に限定したのは、225℃未満では樹脂の硬化が不十分であるために十分な強度が得られないので好ましくなく、一方、300℃を越えると樹脂の分解による強度の低下および比抵抗の低下が生じるので好ましくない理由によるものである。

この発明のポリイミド樹脂粉末を使用した複合軟磁性材の製造方法によると、従来のポリフェニレンスルフィド樹脂粉末を使用した製造方法に比べて高強度および高比抵抗を有する複合軟磁性材が得られる。その理由として、ポリフェニレンスルフィド樹脂は変形性に劣る樹脂であるから、700~1200MPaで圧縮成形する時に絶縁皮膜被覆軟磁性粉末の絶縁皮膜を損傷し、そのために比抵抗が低下するものと考えられる。一方、ポリアミド樹脂の割合が多いと、ポリアミド樹脂は柔らかすぎて絶縁皮膜被覆軟磁性粉末の縄に形成される絶縁皮膜の膜切れが起こり、そのために比抵抗が低下するものと考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

実施例

原料として、純鉄粉末にリン酸処理を施すことにより リン酸皮膜を形成してなる平均粒径:80μmを有する 市販のリン酸皮膜被撥鉄粉末を用意し、さらに表1に示 される平均粒径を有する付加型ポリイミド樹脂粉末およ びエチレンピスステアロイドアミド粉末を用意した。こ のリン酸皮膜被覆鉄粉末に付加型ポリイミド樹脂粉末お よびエチレンピスステアロイドアミド粉末を表1に示さ れる割合で添加し、大気中で混合することにより表1に 示される配合組成の原料混合粉末Α~Rを作製した。

[0014]

【表 1 】

40

		配合組成(質量%)											
種	別	付加型ポリイ 樹脂粉末 平均粒径(μm)		エチレンビスステン 粉末 平均粒径 (μm)	リン酸皮 膜被覆鉄 粉末								
	A	40	0.2	5	0.01	残部							
	В	40	0.05	5	0.01	残部							
	C	40	0.1	5)	0.01	残部							
	D	40	0.4	-5	0.01	残部							
	E	40	0.6	5	0.01	残部							
	F	40	0.8	5	0.01	残部							
	G	20	0.2	10	0.004	残部							
原	Н	20	0.2	10	0.008	残部							
料混	I	20	0.25	10	0.02	残部							
合粉	J	20	0.25	10	0.04	残部							
初	К	80	0.25	10	0.06	残部							
	L	80	0.25	10	0.09	残部							
	M	40	1.1*	5	0.01	残部							
	N	80	0.04*	10	0.01	残部							
]	0	105*	0.1	. 5	0.01	残部							
	P	40	0.2	10	0.12*	残部							
	Q	40	0.2	10	0.0015*	残部							
	R	40	0.2	22*	0.01	残部							

*印は、この発明の範囲から外れた値であることを示す。

[0015]

この原料混合粉末A~Rを表2~3に示される温度に加 40 この複合軟磁性試験片を用い、室温における抗折強度、 熟した。さらに、安息香酸ナトリウム:1%、リン酸水 素 2 カリウム: 1 %を含む水溶液を表 2 ~ 3 に示される 温度に加熱された金型の壁面にスプレーで塗布し乾燥さ せた後、前記加熱された原料混合粉末A~Rを表2~3 に示される温度に加熱された金型に充填し、表2~3に 示される圧力で圧縮成形することにより成形体を作製し 、ついでこの成形体を大気中、変2~3に示される温度 に表2~3に示される時間保持の加熱を行って本発明法 1~12および比較法1~13を実施することにより縦 :5mm、横:10mm、長さ:60mmの寸法を有する複合 50

軟磁性試験片を作製した。

密度、比抵抗および磁東密度を測定し、その測定結果を 表2~3に示した。

[0016]

從來例

実施例で用意したリン酸皮膜被覆鉄粉末に平均粒径:3 Ομmのポリフェニレンスルフィド樹脂粉末:1質量% および平均粒径:30μmのステアリン酸粉末:0.2 質量%を添加混合して得られた原料混合粉末を温度:7 0℃に加熱された金型に充填し、圧縮成形することによ り成形体を作製し、得られた成形体を窒薬雰囲気中、温

度:230℃で焙焼することによりステアリン酸を除去 し、さらに窒素雰囲気中、温度:300℃に加熱し、複 合軟磁性試験片を作製することにより従来法1を実施し

[0017]

さらに、実施例で用意したリン酸皮膜被覆鉄粉末に平 均粒径:18μmのポリフェニレンスルフィド樹脂粉末 :50質量%、ポリアミド樹脂粉末:50質量%を添加 して混合樹脂粉末を作製し、この混合樹脂粉末:1.5 質量%をリン酸皮膜形成鉄粉末に添加して混合して原料 10 混合粉末を作製し、得られた原料混合粉末を圧縮成形す ることにより成形体を作製し、得られた成形体を窒素雰 囲気中、温度:300℃で焼成して複合軟磁性試験片を 作製することにより従来法2を実施した。従来法1~2 で得られたこれら複合軟磁性試験片を用い、室温におけ る抗折強度、密度、比抵抗および磁束密度を測定し、そ の測定結果を表2~3に示した。

[0018]

【表 2 】

		11											12		
軟磁性試験片の特性	磁束密度 B100000/m (T)	1.58	1.60	1.59	1.53	1.50	1.46	1.56	1.57	1.61	1.60	 33:	1.52	1.35	1.57
	X Z Z X X Z Z X Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z	3.6	-:	2.7	5.3	8.1	12	3.4	2.9	1.8	2.2	3.8	4.0	23	0.58
軟磁性圖	密度 (Mg/m³)	7.5	7.55	7.53	7.40	7.33	7.25	7.51	7.52	7.59	7.56	7.44	7.40	7.09	7.53
	抗折強度 (MPa)	140	132	140	135	125	118	135	130	146	142	130	127	28	118
	焼成時間 (分)							S	₹						
	焼成温度 (C)		927												
製造条件	E縮成形压力 (MPa)	800	008	908	800	800	900	800	800	1200	1000	770	730	800	800
	金型の加熱 温度 (で)	120	120	120	120	120	100	130	150	120	120	120	120	120	120
	原料混合粉末 の加熱温度 (C)	90	60	80	100	110	100	100	100	100	901	100	. 001	100	100
表19条件の表示を表する。		A	В	ပ	Ω	(E)	ţ _E ,	უ	Ħ		٦	K	1	M	Z
鍾別			2	က	4	വ	တ	7	∞	ග	2	=	12		2
緬						+	£ ##	医丛	1				- 1		- 1

[0019]

【装3】

	13 14										- 				
軟磁性試験片の特性	数束密度 B ₁₀₀₀₀₀ 人m (T)	1.58	1.53	1.56	1.55	1.52	1.51	1.57	1.51	 83	1.51	1.58	1.57	1.31	1.25
	X 10-4 (Om)	0.65	4.2	0.92	0.88	0.78	1.0	0.61	2.1	0.72	4.2	0.65	4.2	3.8	8.5
軟磁性	密度 (Mg/m³)	7.50	7.41	7.48	7.47	7.38	7.40	7.50	7.38	7.63	7.36	7.50	7.50	7.03	6.92
	抗扩強度 (FPa)	18	83	011	26	88	86	≡	87	132	80	. 75	83	120	115
	焼成時間 (分)	8													
	焼成温度 (で)	250	250	250	250	250	750	250	250	250	250	320≭	*022		
製造条件	压缩成形压力 (MPa)	800	800	800	008	008	008	008	800	1300*	£09 9	800	908	ı	ı
	金型の 加熱温度 (で)	120	120	120	120	120	120	160*	*06	120	120	120	120		1
	原料混合粉 末の加熱温 度 (で)	100	100	100	100	115*	55*	100	100	100	100	10	100		2
景(2)		0	Ω.,	Ø	껆	A	А	А	А	А	Ą	А	Ą		1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
	種別	က	4	ദ	9	2	∞	ග	2	=	12	13	74		
	爋						- 土	> 拍					і	往去	关

かる。また、この発明の条件から外れた比較法1~14 で作製した軟磁性試験片は一部好ましくない特性が現れ

裘2~3に示される結果から、本発明法1~12で作 製した軟磁性試験片は、従来法1~2で作製した軟磁性 試験片に比べて優れた軟磁性磁気特性を有することが分 50 15

ることがわかる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E041 AA01 BC01 BD01 CA04 HB17 NN18